Synthetische Versuche mit Glyoxal.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herbert Enderlein
aus Cottbus.

Halle (Saale)
Buchdruckerei Heinrich John
1927.

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. Vorländer.
Correferent: Prof. Dr. Weitz.

Tag der mündl. Prüfung: 27. 7. 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544302_0334

Inhaltsverzeichnis.

I. Kondensationsversuche von Glyoxal und Acetophenon bzw. Acetophenonabkömmlingen 7

A. Theoretischer Teil 7

B. Praktischer Teil 11

a) Glyoxalsulfat und Acetophenon 11

1. Darstellung des „Sulfits“ 11
2. Bromierung des „Sulfits“ 13
3. Darstellung des „Sulfitöls“ 15
4. Vakuumdestillation des „Sulfitöls“ 16
5. Oxydation des „Sulfitöls“ 18
6. Reduktion des „Sulfits“ 18

b) Glyoxalsulfat und Resacetophenon 19

1. Darstellung des Bisdioxy-dibenzoylbutadiëns 19
2. Acetylierung des Bisdioxy-dibenzoylbutadiëns 20
3. Darstellung des Oxims des Bisdioxy-dibenzoyl-butadiëns 21
4. Darstellung des Phenylhydrazons des Bisdioxy-dibenzoylbutadiëns 23
5. Oxydation des Acetats des Bisdioxy-dibenzoylbutadiëns 24
6. Methylierungsversuche des Bisdioxy-dibenzoylbutadiëns 25

c) Darstellung von Glyoxaltetraacetat 25

II. Ueber die Anlagerung von Natriummalonester an Glyoxal-biphenylosotetrazin 27

A. Theoretischer Teil 27

B. Praktischer Teil 32

1. Darstellung des Glyoxal-biphenylosotetrazins . 32
2. Anlagerung von Natriummalonsäure-diäthylester an das Osotetrazin 33

3. Verseifung des „Esters“ 36
4. Acetylierung des „Esters“ 38
5. Bromierung des „Esters“ 40
6. Versuche zur Veresterung der „Säure“ 41
7. Versuche zur Abspaltung von CO_2 aus der „Säure“ 42
8. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die „Säure“ 42
9. Glyoxal-biphenylosotetrazin und Natriummalonsäure-dimethylester 44
10. Anlagerung von Natriumacetessigester an Glyoxal-biphenylosotetrazin 46

I. Kondensationsversuche von Glyoxal und Acetophenon bezw. Acetophenonabkömmlingen.

A. Theoretischer Teil.

Seit langem bekannt ist die Muconsäure oder Butadiën-α, δ-dicarbonsäure.[1]) Jedoch weiß man so gut wie nichts über die ihr zugehörigen Ketone. Es ist dabei besonders gedacht an das wichtige Keton, α, δ-Dibenzoylbutadiën

$$C_6H_5 — CO — CH = CH — CH = CH — CO — C_6H_5$$

und an das entsprechende rein aliphatische Keton, das Diacetylbutadiën. Das einzige bekannte Gebilde dieser Art ist das 1, 4-Dicyan — 1, 4-dibenzoylbutadiën, das von Hugo Kauffmann[2]) aus Cyanacetophenon (dem Nitril der Benzoylessigsäure) und Glyoxal in alkoholischer Lösung mit etwas Piperidin als Kondensationsmittel erhalten wurde.

Ich habe auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer versucht, das Dibenzoylbutadiën darzustellen, zunächst durch Kondensation von Acetophenon mit Glyoxal. Zu sämtlichen Arbeiten benutzte ich das Glyoxalsulfat, das die Chemische Fabrik Weiler-ter Meer, jetzt zur J. G. Farbenindustrie gehörig, als schön kristallisiertes Präparat zur Verfügung stellte.[3])

Ich fand nun folgendes: Bei Verwendung von conc. Schwefelsäure als Kondensationsmittel findet zwischen 2 Mol Acetophenon und 1 Mol Glyoxalsulfat keine Einwirkung statt.

Ebenso ergebnislos verlief der Versuch, Acetophenon und Glyoxalsulfat in Eisessig gelöst durch Sättigung mit Salzsäuregas zu kondensieren.

[1]) A. 256, 23 (1890); Soc. 57, 373; M. 22, 800 (1901); B. 35, 1147 (1902).

[2]) B. 50, 523, 528 (1917).

[3]) C. 1923 II. 743, D. R. P. 362 743.

Verwendet man in letzterem Falle Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, so erhält man einen schön kristallisierenden Körper, der aber Schwefel enthält und somit nicht das gewünschte Dibenzoylbutadiën ist. Er schmilzt bei 156,5 bis 157,5°. Seine Analyse ergab die Bruttoformel

$$C_{16}H_{12}SO_3 \text{ oder } C_{16}H_{14}SO_3$$
$$(2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 - 2\,H_2O + SO_3) \text{ oder}$$
$$(2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 - 2\,H_2O + H_2SO_3).$$

Ich will diesen Körper in meinen Ausführungen kurz „Sulfit" nennen. Es gelingt durch Bromierung, die unter Bromwasserstoffentwicklung verläuft, ein ebenfalls schön kristallisiertes Bromid zu erhalten, das bei 152—153° korrig. unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_{11}SO_3Br$ oder $C_{16}H_{13}SO_3Br$.

Es wurde vor allem versucht, den Schwefel des „Sulfits" abzuspalten, um zu dem Stammkörper zu gelangen und somit die Konstitution des „Sulfits" aufzuklären. Dabei stellte sich heraus, daß die Entschwefelung nicht leicht vor sich geht. Beim Behandeln mit 4 Mol Natriumacetat in alkoholischer Lösung nach 5stündigem Kochen, in benzolischer Lösung mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur, mit wässeriger Sodalösung 15 Minuten gekocht, in Acetonlösung mit 1 Mol fester Soda 14 Stunden gekocht, ergibt sich überhaupt keine Einwirkung; beim 20stündigen Kochen des „Sulfits" in Acetonlösung mit 1 Mol möglichst konzentrierter Sodalösung wird wie beim 15stündigen Kochen mit verd. Schwefelsäure nur sehr wenig Schwefel abgespalten. Ebenso tritt beim Kochen mit 8 Mol Zinnchlorür in Eisessiglösung keine Bildung von Zinnsulfid auf.

Wird dagegen das „Sulfit" in alkoholischer Lösung mit starken Alkalien, KOH, C_2H_5ONa, in großem Ueberschuß gekocht, so gewinnt man nach dem Verdunsten des Alkohols nur wenig braunes Oel, das Acetophenon enthält, und beim Ansäuern mit Salzsäure Benzoësäure, während in den wässerigen Lösungen Sulfat mit Chlorbaryum nachweisbar ist.

Nimmt man die Entschwefelung mit berechneten Mengen starker Alkalien vor, so erhält man im Gegensatz zu den

vorigen Versuchen nur wenig Benzoësäure und in erheblicher Ausbeute ein gelbbraunes Oel, das ich kurzweg „Sulfitöl“ nennen will. Beim Kochen des „Sulfits“ mit 2 Mol Na-Alkoholat in alkoholischer Lösung tritt zunächst Lösung ein, bald aber scheidet sich Natriumsulfit ab. Das „Sulfitöl“ wird auch erhalten, wenn man statt Alkohol Aceton als Lösungsmittel anwendet. Oxalsäure läßt sich als Spaltprodukt nicht nachweisen. Das „Sulfitöl“ selbst enthält noch Schwefel. Es kristallisiert nach einiger Zeit, Smp. der Kristalle 76—77°, und liefert beim Destillieren im Vakuum unter Zersetzung kristalline Produkte. Versucht man dagegen, das „Sulfit“ direkt der Vakuumdestillation zu unterwerfen, so tritt bei 20 mm Druck kurz über dem Smp. des „Sulfits“ bei 160—180° vollkommene Zersetzung ein, die äußerst schnell verläuft und nur Kohle liefert.

Das „Sulfitöl“ reagiert mit Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung, jedoch ist das Bromprodukt ölig. Es wurde zunächst angenommen, daß in dem „Sulfitöl“ Dypnon vorliege. Schon die Vakuumdestillation (Dypnon läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren)[4]) und das Kristallisieren des „Sulfitöls“ beweisen eindeutig die Verschiedenheit beider. Trotzdem wurde noch versucht, Dypnon und Essigsäureanhydrid mit SO_2-Gas zu sättigen und so das „Sulfit“ zu erhalten. Dieser Versuch führte, wie vorauszusehen war, zu keinem Resultat, ebensowenig wie es gelang, durch Lösen des „Sulfitöls“ in Essigsäureanhydrid und Sättigung mit SO_2-Gas zum „Sulfit“ zurückzukommen.

Bei der Oxydation des „Sulfitöls“ mit $KMnO_4$ erhält man keine Oxalsäure, sondern als Hauptmenge Benzoësäure. Unterwirft man das „Sulfit“ durch Kochen mit 3 Teilen conc. Salpetersäure (Dichte 1,4) und 2 Teilen Wasser der Oxydation, so läßt sich auch hier keine Oxalsäure feststellen. Das Glyoxal scheint also am Aufbau des Moleküls im „Sulfit“ nicht beteiligt zu sein. Das „Sulfit“ liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung kein Hydrazon und mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung kein Oxim. Auch beim Kochen des „Sulfits“ mit Essigsäureanhydrid mit und ohne wasserfreies Natriumacetat

[4]) Kohler, Am. 26, 256; M. 25, 432 (1904).

war keine Einwirkung bemerkbar. Das „Sulfit“ selbst ist bei seiner Bildung aus Acetophenon und Glyoxalsulfat unter dem Einfluß des Essigsäureanhydrids nicht acetyliert worden.

Bei der Darstellung des „Sulfits“ tritt während des Sättigens mit HCl-Gas als Zwischenprodukt Glyoxaltetraacetat[5]) auf. Geht man von Acetophenon, Essigsäureanhydrid und Glyoxaltetraacetat statt des Glyoxalsulfats aus, so kommt man zu symmetr. Triphenylbenzol. Auch bildet sich das „Sulfit“ nicht, wenn man statt des Glyoxalsulfats die der im Glyoxalsulfat enthaltenen SO_3-Menge doppelt äquivalente Menge conc. H_2SO_4 anwendet, also das Glyoxal ganz ausschaltet. Bei allen diesen Versuchen wurde stets mit HCl-Gas gesättigt und das Reaktionsgemisch mehrere Wochen in gut schließenden Flaschen stehen gelassen. Die Salzsäure ist zur Bildung des „Sulfits“ unbedingt erforderlich, denn ohne HCl-Gas vorgenommene Versuche ergaben unter sonst gleichen Bedingungen keinerlei Kristallabscheidung.

Da die erwartete Kondensation zwischen Acetophenon und Glyoxal sich nicht erreichen ließ, und die genaue Aufklärung des dabei erhaltenen Körpers ebenfalls nicht vorgenommen werden konnte, wurde jetzt versucht, Benzoylessigester mit Glyoxal zu kondensieren, jedoch ohne Erfolg.

Ganz resultatlos verliefen auch die Kondensationsversuche zwischen 1 Mol Glyoxalsulfat und 2 Mol p-Oxyacetophenon. Dagegen erfolgt zwischen Resacetophenon (Acetoresorcin, dargestellt aus Resorcin, Eisessig und Chlorzink)[6]) und Glyoxalsulfat in Eisessiglösung durch Sättigung mit HCl-Gas eine Kondensation. Diese liefert ein weißes, kristallines Produkt, dem auf Grund seiner Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ zugewiesen werden könnte, also ein 2, 4-Bisdioxy-α, δ-dibenzoyl-butadiën

$$(OH)_2 \cdot C_6H_3 - CO - CH = CH - CH = CH - CO - C_6H_3 \cdot (OH)_2$$

Es schmilzt bei 259,5—260,5° und gibt eine tiefrote Eisenchloridfärbung. Es lassen sich darin leicht die 4 OH-Gruppen

[5]) K. Heß und Cl. Uibrig B. 50, 367 (1917); Hermann O. L. Fischer und Karl Taube, B. 59 (4), 851, 853, (1926).

[6]) Nencki, Sieber, J. pr. 23, 147 (1881).

acetylieren und die CO-Gruppen nachweisen. Aber der Beweis für das Vorhandensein der Doppelbindungen ist mir nicht gelungen. Das Acetat zeigt sich in Chloroformlösung bei Zimmertemperatur als völlig unempfindlich gegen Brom. In Eisessiglösung erfolgt selbst bei 10stündigem Erwärmen mit Zinkstaub auf dem Wasserbade keine Wasserstoffanlagerung. Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Acetat verläuft nicht glatt, so daß auch daraus kein sicherer Schluß auf das Vorhandensein der Doppelbindungen gezogen werden kann. Außerdem findet keine Anlagerung von Na-Malonester an das Phenol oder an das Acetat statt. Alle diese Ergebnisse sprechen gegen die oben angegebene Strukturformel. Da jedoch das dargestellte Acetat, Oxim und Hydrazon der Formel eines Bisdioxydibenzoylbutadiëns entsprechen, so könnte man annehmen, daß die Doppelbindungen wohl vorhanden, aber auf Grund sterischer Behinderung nicht reaktionsfähig sind.

Die Darstellung des Bisdioxydibenzoylbutadiëns gelingt nicht, wenn man die Kondensation in Essigsäureanhydridlösung mit Schwefelsäure conc. als wasserabspaltendes Mittel vornimmt. Ebensowenig Erfolg bringt die Mischung von Resacetophenonacetat[7]) und Glyoxalsulfat.

B. Praktischer Teil.

a) Glyoxalsulfat und Acetophenon.

1. Darstellung des „Sulfits".

108 g Acetophenon (2,1 Mol), 88 g Glyoxalsulfat (1 Mol), 200 ccm Essigsäureanhydrid.

Das Glyoxalsulfat wird im Essigsäureanhydrid kalt gelöst und zu der filtrierten Lösung das Acetophenon zugesetzt. In die in einer Glasstopfenflasche befindliche Reaktionsflüssigkeit wird unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, was in etwa 2—3

[7]) Dargestellt nach Nencki, Sieber J. pr. [2]. 23, 149 (1881); siehe auch Friedländer, Brüll, B. 30, 298 (1897); Dahse, B. 41, 1620 (1908).

Stunden erreicht ist. Da hierbei Wärme frei wird, so wird mit kaltem Wasser gekühlt. Gegen Ende des Einleitens scheidet sich Glyoxaltetraacetat in erheblicher Menge aus. Man läßt nun die gut verschlossene Flasche bei Zimmertemperatur stehen. Dabei färbt sich der Flascheninhalt dunkelgrün, das Tetraacetat geht nach und nach in Lösung; bereits nach 3—4 Tagen scheiden sich bei ruhigem Stehen grünlichgelbe, große, derbe Prismen ab. Es ist ratsam, während der Kristallbildung des öfteren kräftig umzuschütteln; dafür werden zwar die Kristalle kleiner, aber die Ausbeute größer. Nach etwa 4 Wochen ist die Abscheidung des „Sulfits" so gut wie beendet. Man saugt jetzt ab, wäscht mit Aether und kristallisiert aus Eisessig um, der in der Hitze etwa die Hälfte seiner eigenen Gewichtsmenge an Substanz löst. Man erhält so 50 g derbe, gelbliche, prismatische Kristalle. Diese sind in Aceton, Benzol, Chloroform leicht löslich, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig schwer, in der Hitze aber leicht löslich.

In verd. Natronlauge löst sich das „Sulfit" erst beim Kochen, mit conc. Lauge tritt dabei Gelbfärbung und Geruch nach Acetophenon auf. Es ist ziemlich beständig gegen alkalische Permanganatlösung und reduziert nicht ammoniakalische Silberoxydlösung. Beständig gegen verdünnte Säuren gibt es mit conc. Schwefelsäure eine intensive orangerote Färbung, die beim Erhitzen in bläulich, schließlich in schwarz übergeht. Dabei entweicht SO_2.

Nach 3maligem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt das „Sulfit" bei 156,5—157,5° unter schwacher Zersetzung (etwas bräunliche Schmelze). Dies Produkt wird im Vakuum über H_2SO_4 gewichtskonstant gemacht und analysiert.

Kohlenwasserstoffbestimmung (Bleichromatrohr):

0,1469 g Substanz lieferten 0,3634 g CO_2 und 0,0603 g H_2O, das sind C = 67,49 %, H = 4,59 %.

0,1461 g Substanz lieferten 0,3601 g CO_2 und 0,0567 g H_2O; das sind C = 67,24 %, H = 4,34 %.

Schwefelbestimmung (Alkalischmelze im Silbertiegel):

0,1843 g Substanz ergaben 0,1608 g $BaSO_4$ = 11,99 % Schwefel;
0,1978 g Substanz ergaben 0,1747 g $BaSO_4$ = 12,13 % Schwefel.

(Methode nach Carius.)

Um völlige Zersetzung des „Sulfits“ und somit klare Lösung zu erzielen, mußten die Bombenrohre etwa 29 Stunden von 250—350° erhitzt werden. Hierbei wurden folgende Resultate erzielt:

0,1632 g Substanz ergaben 0,1386 g $BaSO_4$ oder 11,67 % Schwefel;
0,1664 g Substanz ergaben 0,1381 g $BaSO_4$ oder 11,4 % Schwefel.

Molekulargewichtsbestimmung: Siedepunktserhöhung von 20 ccm Aceton:

0,2544 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung $\Delta = 0{,}094°$, somit Mol. Gewicht = 307.

0,1686 g Substanz ergaben $\Delta = 0{,}066°$, demnach Mol. Gew. = 290.

Gefrierpunktserniedrigung von 25 ccm Benzol:

0,2028 g Substanz ergaben $\Delta = 0{,}170°$, somit Mol. Gewicht = 276; nach dem Auftauen als zweiten Wert $\Delta = 0{,}168°$, Mol. Gewicht = 279.

Acetylbestimmung:[8]) 0,5051 g Substanz werden mit ungefähr 5 g reinem Aetznatron und 50 ccm über Pottasche destilliertem Methylalkohol etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit 50 ccm Phosphorsäure (Dichte 1,104) unter Einleiten von Wasserdampf destilliert. Nachdem der größte Teil übergegangen ist, wird das Destillat mit Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Dabei werden verbraucht: 1,3585 ccm $\frac{n}{10}$ Baryt. Diese entsprechen 0,0082 g Essigsäure. Die angewandte Substanzmenge müßte aber bei Gehalt mindestens einer Acetylgruppe (Mol. Gew. 284) eine Essigsäuremenge von 0,1067 g liefern.

Aus den Analysenwerten errechnet sich die Bruttoformel $C_{16}H_{12}SO_3$, Mol. Gew. 284, mit C = 67,61 %, H = 4,23 % und S = 11,27 %, doch ist die Formel $C_{16}H_{14}SO_3$ mit C = 67,1, H = 4,9 und S = 11,2 % nicht ganz ausgeschlossen.

2. Bromierung des „Sulfits“.

3 g „Sulfit“; 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff; 2,13 g Brom in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. (1,69 g Brom = 2 Mol, berechnet auf das „Sulfit“ Mol. Gew. = 284.)

Das „Sulfit“, das in Tetrachlorkohlenstoff ziemlich schwer löslich ist, wird so vollkommen wie möglich in 100 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zu der erkalteten Lösung ganz allmählich aus einer Brombürette eine Lösung von Brom in CCl_4 zugesetzt. Es beginnt fast momentan die

[8]) Nach B. 38, 3956 (1905).

Bromwasserstoffentwicklung. Man wartet mit erneutem Bromzusatz, bis die braune Farbe verschwindet, wobei das Gefäß mit einem Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist. Die Bromierung dauerte so 6 Tage und enthielt nach Zugabe von 2,13 g Brom das Halogen im Ueberschuß. Hierbei setzt sich auch das ungelöste „Sulfit" um und der Kolben füllt sich mehr und mehr mit weißen Nadeln. Nach erfolgtem Bromzusatz wird die Kristallabscheidung durch Kühlung in einer guten Eis-Kochsalz-Kältemischung wesentlich vermehrt. Die Ausbeute an nicht umkristallisiertem Produkt beträgt 3,4 g. Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge ein braungelbes Oel.

Das Bromid ist leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther kalt wenig, heiß leicht löslich. Es ist beständig gegen verd. Salzsäure und kalte Natronlauge, löst sich in conc. Schwefelsäure intensiv rot und gibt keine Eisenchloridfärbung. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus vergälltem Alkohol erhält man schöne, weiße Nadeln vom Smp. 152—153°, der infolge Schwarzfärbung der Substanz bei längerem Erhitzen durch Tauchen ermittelt wurde. Dieses Produkt wird im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Kohlenwasserstoffbestimmung (Bleichromatrohr):

0,1168 g Substanz lieferten 0,2278 g CO_2 und 0,0366 g H_2O, also C = 53,21 %, H = 3,51 %.

0,1264 g Substanz lieferten 0,2438 g CO_2 und 0,0367 g H_2O, mithin C = 52,62 %, H = 3,25 %.

Brombestimmung (nach Baubigny-Chavanne):

0,2094 g Substanz ergaben 0,1067 g Ag Br oder 21,68 % Brom;
0,2194 g Substanz ergaben 0,1134 g Ag Br oder 22,00 % Brom.

Schwefelbestimmung (nach Carius):

Die Bombenrohre wurden 8 Stunden von etwa 180—250° erhitzt.
0,1540 g Substanz ergaben 0,0999 g $BaSO_4$ oder S = 8,91 %;
0,1498 g Substanz ergaben 0,0977 g $BaSO_4$ oder S = 8,96 %.

Aus diesen Werten errechnet sich die Bruttoformel $C_{16}H_{11}SO_3Br$, Mol. Gew. = 363; ergibt theoretisch C = 52,89 %; H = 3,03 %; S = 8,82 %; Br = 22,04 %. Doch läßt sich eine Entscheidung zwischen $C_{16}H_{13}SO_3Br$ und $C_{16}H_{11}SO_3Br$ nicht treffen.

3. Darstellung des „Sulfitöls“.

9 g „Sulfit“, 1,5 g Natrium, 100 ccm Weingeist.

Die alkoholische Lösung des Natriums wird mit einer kalten alkoholischen Aufschlämmung des „Sulfits“ 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei tritt allmählich Lösung ein, und die hellgelbe Farbe schlägt nur wenig nach braun um. Es scheidet sich als Bodenkörper Natriumsulfit ab. Beim Verdunsten des Alkohols erscheinen in erheblicher Menge wasserlösliche Nadeln von durch Oel verunreinigtem Natriumkarbonat. Der gesamte Rückstand wird nach Verdunsten des Alkohols mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat wird der Aether verdampft, es bleibt das „Sulfitöl“ als dickes, braungelbes Oel zurück.

Die ausgeätherte, alkalische, wässerige Flüssigkeit wird mit verd. Essigsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Es bleiben nach dem Verdunsten des Aethers mit braunem Oel getränkte Kristalle, die mit conc. H_2SO_4 eine tiefrote Färbung geben. Diese Färbung verschwindet jedoch nach mehrmaligem Umkristallisieren der Kristalle aus Wasser und kommt somit der Oelverunreinigung zu. Der kristalline Rückstand ist Benzoësäure. Die saure, ausgeätherte, wässerige Flüssigkeit enthält keine Oxalsäure.

Das „Sulfitöl“ schäumt im Vakuumexsikkator zunächst auf. Läßt man einige Wochen im Vakuum, dann im gewöhnlichen Exsikkator stehen, so scheiden sich an den nur mit einer dünnen Oelschicht bedeckten Stellen des Gefäßes, also besonders an den Wänden, büschelförmige Kristalle aus. Es gelang nicht, trotz monatelangen Stehens, ein völliges Festwerden des „Sulfitöls“ zu erreichen. Die Kristalle werden herausgekratzt und auf Ton gestrichen. Die Tonscherbe wird in einem Exsikkator neben einem Schälchen mit Aether 18 Stunden liegen gelassen. Dadurch sind die den Kristallen anhaftenden Oelteile als ätherische Lösung in den Ton gezogen; sie sind jetzt trocken und gelblichweiß. Aus Aether (Eis-Kochsalz-Mischung) umkristallisiert erhält man derbe, weiße Nadeln, Smp. 76—77 °. Die Menge

dieses Produktes reichte zur weiteren Untersuchung nicht aus; es enthielt Schwefel und gab mit conc. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

4. Vakuumdestillation des „Sulfitöls".

Destilliert man das „Sulfitöl" bei 20 mm Druck im Vakuum, so erhält man 3 nur schwierig scharf zu trennende Fraktionen: I. Fraktion bis 200°, II. Fraktion bis 250°, III. Fraktion bis 300°. Als IV. Produkt blieb ein fester, schwarzer Rückstand, der bis 300° nicht mehr überging. Die Fraktion I, die neben dem Rückstand die Hauptmenge der Destillationsprodukte ausmacht, besteht aus Dypnon. Wird ihre Eisessiglösung mit wässeriger 50 % essigsaurer Phenylhydrazinlösung 3 Minuten gekocht, so erhält man beim Erkalten weiße Nadeln von Dypnonphenylhydrazon Smp. 180,5—181,5°;[9]) mit synthetisch dargestelltem Dypnonphenylhydrazon ergibt sich keine Schmelzpunktsdepression.

Die ölige Fraktion II erstarrt nach einigen Tagen teilweise kristallin. Es wird von den Kristallen durch Filtration getrennt. In dem Oel liegt wie in Fraktion I Dypnon vor. (Bildung von Dypnonphenylhydrazon Smp. 178,5—179,5°, und Nachweis analog Fraktion I.) Die Kristalle sind in derart geringer Ausbeute vorhanden, daß nicht einmal der Schmelzpunkt ermittelt werden konnte. Sie lösen sich schwer in heißem Alkohol, geben mit conc. Schwefelsäure eine anfangs schwachrote Färbung, die bald in tief violettrot übergeht.

Fraktion III erstarrt in der Vorlage zu weißen Kristallblättern. Diese sind leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Gegen verd. Säuren und Laugen auch in der Hitze beständig geben sie bereits mit kalter conc. HNO_3 eine rote Lösung, die sich beim Kochen gelb färbt. Conc. H_2SO_4 gibt eine rötliche Lösung mit intensiver, blauvioletter Fluorescenz. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmelzen sie trübe bei 109—109,5°; die Schmelze wird erst oberhalb 200° allmählich klar. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß der Körper

[9]) Siehe Beilstein IV. 778.

unter dem Polarisationsmikroskop zunächst amorph aufschmolz und schnell wieder kristallin erstarrte. Bei längerem Erhitzen der amorphen Schmelze bildet sich in dieser ein hochschmelzendes, kristallines Pulver. Beim Umkristallisieren der weißen Kristallblätter blieb als Rückstand im heißen Alkohol ein Produkt, das unscharf bei 286° unter Zersetzung schmolz. (Die Schmelze färbte sich braun und destillierte im Röhrchen hoch.) Dieser Körper gab mit conc. H_2SO_4 eine anfangs rötliche, bald aber violettrote Färbung mit schwacher, bläulicher Fluorescenz. Wahrscheinlich ist der feste Körper der Fraktion II mit diesem identisch.

Der schwarze Destillationsrückstand wird mit kaltem Aether extrahiert. Dabei bleibt ein ätherschwerlösliches, gelbes kristallines Pulver zurück. Aus Alkohol kristallisiert dieses in gelben Nadeln und schmilzt bei 173,5—174°. Diese sind in Aceton und Chloroform leicht, wenig in Benzol und Aether, dagegen leicht in heißem Alkohol und Eisessig löslich. Die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Indifferent gegen KOH und conc. HCl geben sie mit conc. H_2SO_4 eine anfangs kaum gefärbte, bald aber hellblaue Lösung, die nach einiger Zeit in blaugrün mit blauer Fluorescenz übergeht. Schließlich wird die Farbe preußischblau mit ultramarinblauer Fluoreszenz. Wird die anfangs fast farblose Schwefelsäurelösung mit etwas Alkohol versetzt, so färbt sie sich sofort violett.

Werden die gelben Nadeln mit Essigsäureanhydrid behandelt, so erhält man ein tiefer schmelzendes Produkt, vielleicht das Acetat, das aber nicht näher untersucht wurde. Es wurden 0,05 g gelbe Nadeln mit 2 ccm Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die braunrote Lösung scheidet beim Eingießen in Wasser und Neutralisation mit Soda ein festes, gelbes Produkt ab, das nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus wenig Alkohol in gelben, kugligen Kristallen vom Smp. 157—159° gewonnen wird. Es gibt mit conc. H_2SO_4 sofort eine tief dunkelgrüne Färbung mit dunkelblauer Fluorescenz. Leider gestatteten die mir zur Verfügung stehenden Mengen der äußerst merkwürdigen Destillationsprodukte keine tiefergehende Untersuchung.

5. Oxydation des „Sulfitöls“.

Man trägt in einer siedenden Lösung von 0,9 g „Sulfitöl“ in reinem, über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton allmählich gepulvertes Kaliumpermanganat ein. Mit der Zugabe von Permanganat wartet man, bis die vorherige Portion verbraucht ist. Auf diese Weise werden im Verlaufe von 7—8 Stunden 4,31 g $KMnO_4$ zugesetzt. Nach dem Filtrieren von abgeschiedenem Mangansuperoxyd entfernt man das überschüssige Permanganat im Aceton und in dem mit Wasser angerührten Manganschlamm durch einige Tropfen H_2O_2. Nach Verdunsten des Acetons erhält man nur wenig braunes Oel, das die schon bei der „Sulfitöldarstellung“ beobachtete tiefrote Schwefelsäurefärbung gibt. In Eisessig gelöst gibt es mit einer 50 %igen wässerig-essigsauren Phenylhydrazinlösung ein amorphes braunes Produkt.

Der Manganschlamm wird mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit verd. HCl angesäuert. Man erhält hierbei und weiterhin beim Ausäthern der wässerigen, salzsauren Flüssigkeit insgesamt 0,5 g Benzoësäure. Die ausgeätherte, salzsaure Flüssigkeit wird alkalisch gemacht, eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. In dieser Lösung läßt sich keine Oxalsäure nachweisen, wohl aber in erheblicher Menge Schwefelsäure.

6. Reduktion des „Sulfits“.

0,5 g „Sulfit“, 2 g Zinkstaub, Eisessig.

Die Eisessiglösung des „Sulfits“ wird mit Zinkstaub 30 Stunden gekocht, darauf vom Zinkacetat und überschüssigem Zink abfiltriert und mit Wasser ausgefällt. Hierbei erhält man ein hellbraunes, harziges Produkt, das in Aceton aufgenommen wird. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein teils öliger, teils fester Rückstand, der schwach nach Acetophenon riecht. Beim Verreiben mit Alkohol wird er vollkommen fest. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man einige schöne Kristalle vom Smp. 99—102°, die stark schwefelhaltig sind und nicht weiter untersucht werden konnten.

b) Glyoxalsulfat und Resacetophenon.

1. Darstellung des 2, 4-Bisdioxy-α, δ-dibenzoylbutadiëns.

50 g Resacetophenon (2 Mol), 36 g Glyoxalsulfat (1 Mol), 400—500 ccm Eisessig.

Das Glyoxalsulfat wird im heißen Eisessig gelöst und zu der wieder abgekühlten Lösung das feste Resacetophenon zugesetzt. In diese in einer Glasstopfenflasche befindliche Lösung leitet man unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur etwa 4 Stunden lang getrocknetes HCl-Gas ein und läßt schließlich die verstopfte Flasche 1—2 Tage stehen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb, wird aber nach längerem Stehen dunkelbraun. Es scheidet sich ein großer Teil des Kondensationsproduktes kristallin aus, das abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert wird; feine, weiße, seidenweiche Nadeln; Smp. 258°. Ausbeute 10 g. Die Eisessig-Mutterlauge wird mit Wasser versetzt, das ausgefällte gelbliche Produkt abgesaugt und auf Ton getrocknet. Zur Trennung von den bei der Reaktion gebildeten gelben bis grünen Harzen wird es zweimal mit je 200 ccm siedendem Benzol extrahiert. Die aus dem kalten Benzol sich abscheidenden gelben, noch reichlich Harz enthaltenden Massen werden weiterhin aus Benzol + Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man noch 7,8 g des bei 258° schmelzenden Kondensationsproduktes in fast weißen Nadeln. Gesamtausbeute 35,2 % der Theorie. Das mehrmals aus Benzol umkristallisierte Reaktionsprodukt schmilzt bei 259—261° unter schwacher Zersetzung (braune Schmelze). Es wurde im Trockenschrank bei 80—90° gewichtskonstant gemacht und analysiert:

0,1558 g Substanz lieferten 0,3760 g CO_2 und 0,0602 g H_2O, das sind C = 65,84 %; H = 4,32 %.

0,1466 g Substanz lieferten 0,3560 g CO_2 und 0,0598 g H_2O, oder C = 66,25 %, H = 4,56 %.

Für $C_{18}H_{14}O_6$, Mol. Gew. = 326 errechnet sich C = 66,26 %; H = 4,29 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch Siedepunktserhöhung von 20 ccm Chloroform ausgeführt:

0,1946 g Substanz ergaben $\Delta = 0{,}075°$, Mol. Gew. = 338,

0,1353 g Substanz ergaben $\Delta = 0{,}060°$, Mol. Gew. = 294.

Das Bisdioxy-dibenzoylbutadiën ist in verd. KOH leicht, in Soda erst in der Hitze löslich, unlöslich in verd. HCl und auch conc. HNO_3. Conc. H_2SO_4 löst mit schwacher gelber Farbe. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief rotviolette Tinte. In Wasser unlöslich, löst es sich ziemlich leicht in heißem Benzol, Alkohol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Aether, leicht dagegen in kaltem Aceton, Chloroform und Essigester.

2. Acetylierung des Bisdioxy-dibenzoylbutadiëns.

4 g Bisdioxy-dibenzoylbutadiën, 35 ccm Essigsäureanhydrid. Nach 5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fällt beim Abkühlen aus der Essigsäureanhydridlösung das Acetat als weißer Körper aus. Aus Eisessig umkristallisiert erhält man ihn in weißen Prismen. (3,6 g oder 60 % der Theorie.)

Die Acetylierung gelingt bereits in der Kälte. Es tritt hierbei leicht Lösung des „Phenols" im Essigsäureanhydrid ein, und nach kurzer Zeit fällt das Acetat als feiner, weißer Niederschlag aus. Doch wird hierbei auch keine höhere Ausbeute erzielt.

Nach 3maligem Umkristallisieren aus Eisessig ist das Produkt rein und schmilzt bei 243° (Tauchschmelzpunkt) unter Zersetzung. (Die schwach bräunliche Schmelze schäumt im Röhrchen hoch.) Es wird von verd. Natronlauge erst beim Kochen gelöst, löst sich farblos in conc. H_2SO_4 und gibt in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Aether, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff auch heiß schwer löslich, leichter in heißem Aceton, Chloroform und Eisessig. Das im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Acetat wird analysiert:

0,1459 g Substanz lieferten 0,3396 g CO_2 und 0,0570 g H_2O, also C = 63,50 %; H = 4,37 %.

0,1483 g Substanz lieferten 0,3459 g CO_2 und 0,0605 g H_2O, also C = 63,63 %; H = 4,57 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde wegen der Schwerlöslichkeit des Acetats in den gewöhnlichen Lösungsmitteln

durch Gefrierpunktserniedrigung von 25 g geschmolzenem Naphtalin vorgenommen:

0,1912 g Substanz ergaben $\Delta = 0{,}106^0$, Mol. Gew. = 498;
0,2012 g Substanz ergaben $\Delta = 0{,}111^0$, Mol. Gew. = 500;
nach dem Wiederaufschmelzen als 2. Wert $\Delta = 0{,}115^0$, Mol. Gew. = 483.

Für die Formel $C_{26}H_{22}O_{10}$ errechnet sich Mol. Gew. = 494, C = 63,16 %, H = 4,45 %.

Verseifung des Acetats.

Durch 2stündiges Kochen des Acetats mit verd. KOH am Rückflußkühler tritt glatte Lösung ein. Durch Ansäuern mit verd. HCl wird das „Phenol" als weißer, flockiger Niederschlag erhalten. Es schmilzt nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol bei 254°; in alkohol. Lösung gibt es die rotviolette Eisenchloridfärbung und zeigt mit dem reinen Bisdioxy-dibenzoylbutadiën gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

3. Darstellung des Oxims.

4 g „Phenol" (1 Mol), 5 g salzsaures Hydroxylamin (6 Mol), 6,8 g KOH, 150 g Wasser.

Die Lösung des „Phenols" in der Kalilauge wird mit der wässerigen Lösung des Hydroxylaminhydrochlorids 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure ausfallende weiße Brei wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf Ton zur Trennung einer in Benzol leicht löslichen amorphen Verunreinigung 2mal mit siedendem Benzol extrahiert. Das in Benzol schwer lösliche Oxim wird nun in heißem Benzol + Aceton gelöst, und nach dem Filtrieren der größte Teil des Acetons wieder auf dem Wasserbade verdunstet. Beim Erkalten fallen jetzt weißgraue Kristalle aus, die mit kaltem Benzol gewaschen werden. Ausbeute 3,3 g oder 80 % der Theorie.

Um das lästige Abdampfen des Acetons zu vermeiden, wird weiterhin aus mit Benzol vergälltem Alkohol umkristallisiert. Hierbei erhält man das Oxim in verfilzten weißen

Nädelchen. Versetzt man die alkoholischen Mutterlaugen, die fast die Hälfte des Oxims noch in Lösung halten, in der Siedehitze mit Wasser bis zur Trübung, so läßt sich eine zweite Kristallisation erhalten. Der Schmelzpunkt des mehrmals aus Alkohol umkristallisierten Körpers liegt bei 295° (Tauchschmelzpunkt).[10]) Die Substanz schmilzt unter augenblicklicher Verkohlung und Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in verd. Natronlauge und Soda, löst sich in conc. H_2SO_4 mit gelboranger Farbe, und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne, in wässerig-alkoholischer Lösung fast schwarze Färbung. Sie ist in Wasser unlöslich, in Benzol sehr schwer, leichter in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Aceton löslich. Das reine Oxim wird nach dem im Vakuumexsikkator erfolgten Trocknen bis zur Gewichtskonstanz analysiert:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1282 g Substanz lieferten 0,2859 g CO_2 und 0,0522 g H_2O, somit C = 60,84 %; H = 4,56 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1123 g Substanz ergaben 8,0 ccm Stickstoff bei 17° und 760 mm, also 8,39 %.

0,1149 g Substanz ergaben 8,1 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm, also 8,18 %.

Für das Dioxim $C_{18}H_{16}O_6N_2$ (Mol. Gew. 356) errechnet sich C = 60,67 %; H = 4,49 %; N = 7,87 %.

---

[10]) Hierbei muß ich erwähnen, daß sämtliche als Tauchschmelzpunkte bezeichneten Schmelzpunkte dadurch ermittelt sind, daß das Kapillarröhrchen wegen der Zersetzlichkeit der zu untersuchenden Substanz erst in die kurz unter dem Schmelzpunkt erhitzte Schwefelsäure des Schmelzpunktapparates getaucht wurde. Sodann wurde bei jedem einzelnen Temperaturgrad durch ungefähr ½ Minute währendes Hineinsenken des Röhrchens in das Bad das etwaige Schmelzen der Substanz beobachtet. Schmolz diese noch nicht, so wurde bei dem nächst höheren Grade getaucht, bis der Schmelzpunkt ermittelt wurde. (Michael, B. 28, 1629 (1895.) Nimmt man die Smp.-Bestimmung wie gewöhnlich vor, so fallen die Werte infolge der Zersetzung, die durch die längere Einwirkung des heißen Bades erfolgt, zu niedrig aus. — Ganz allgemein sind die in vorliegender Arbeit angegebenen Schmelzpunkte korrigiert.

4. Darstellung des Phenylhydrazons.

1 g „Phenol“ (1 Mol), 5,2 g Phenylhydrazin (16 Mol), 40 ccm Eisessig, 20 ccm Wasser.

Die heiße Lösung des „Phenols“ in 20 ccm Eisessig wird mit der Lösung des Phenylhydrazins in 20 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 1—2 Minuten fällt das Hydrazon kristallin aus. Es wird noch etwa 10—15 Minuten im Kochen erhalten, dann abgesaugt und mit vergälltem Alkohol gewaschen. Man erhält so 1,4 g gelblichweiße derbe Nadeln oder 90 % der Theorie. Diese schmelzen bei 286° (Tauchschmelzpunkt) unter augenblicklichem Aufschäumen der braunen Schmelze. Da alle Umkristallisationen mißlangen, mußte dieses Produkt, nachdem es im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, zur Analyse gebracht werden:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1416 g Substanz lieferten 0,3675 g CO_2 und 0,0640 g H_2O, oder C = 70,81 %; H = 5,06 %.

Stickstoffbestimmung:

0,0913 g Substanz lieferten 8,75 ccm Stickstoff bei 15° und 749 mm = 11,20 %.

Für das Bisphenylhydrazon $C_{30}H_{26}O_4N_4$ (Mol. Gew. 506) errechnet sich C = 71,15 %, H = 5,14 %, N = 11,07 %.

Das Hydrazon löst sich bereits in kalter KOH, ist aber unlöslich in verd. HCl und Wasser. Seine zunächst farblose Lösung in conc. H_2SO_4 färbt sich bald tiefrot. Auch Eisenchlorid ruft anfangs in alkoholischer Lösung keine Färbung hervor, doch tritt nach längerem Stehen braunrote Farbe auf. In Alkohol, Benzol und Eisessig ist es auch heiß schwer löslich, leicht dagegen in heißem Chloroform oder kaltem Aceton. Versucht man aus Alkohol + Aceton umzukristallisieren, so muß man fast die Gesamtmenge des Acetons wieder verdunsten. Das so erhaltene Produkt färbt sich bereits nach einigen Tagen, selbst im Exsikkator, braun. Heißes Chloroform + wenig Aceton ergibt beim Erkalten schwach gelbliche, lange, voluminöse Nadeln, die Lösungsmittel festhalten oder vielleicht eine Verbindung mit dem Lösungsmittel sind. Denn

beim Umkristallisieren von 1,1 g erhielt ich 1,5 g lufttrockenes, umkristallisiertes Produkt. Im Vakuum, schneller bei 50 bis 80°, tritt ständige Gewichtsabnahme, aber auch allmähliche Braunfärbung ein. Versucht man aus Eisessig umzukristallisieren, so braucht man zur Lösung von 2 g Hydrazon etwa 400 ccm siedenden Eisessig, doch erhält man beim Erkalten keine Kristallisation. Erst nach Zusatz von etwa 1 Liter Wasser in der Siedehitze tritt Trübung auf, jedoch scheidet sich aus der kalten Essigsäure nicht das Hydrazon, sondern der stickstoffreie Ausgangskörper aus vom Smp. 255—257°, der in alkoholischer Lösung die rotviolette Eisenchloridfärbung des „Phenols" gibt.

5. Oxydation des Acetats.

0,1 g Acetat wurde in Aceton, das über Permanganat destilliert war, gelöst und die siedende Lösung mit 1 g Kaliumpermanganat versetzt, ohne daß bleibende Rötung eintrat. Um nicht zu weit zu oxydieren, wurde abgebrochen. Trotzdem fand sich noch im Aceton gelöst unverändertes Acetat vor. Aus dem Manganschlamm ließ sich durch Auskochen mit Wasser, Entfärben mit Wasserstoffsuperoxyd, Ansäuern mit verd. H Cl und Ausäthern ein kristallines Produkt vom Smp. 144—146° isolieren, das zu näherer Untersuchung in zu geringer Menge vorhanden war.

Ein zweites Mal wurde versucht, das Molekül des Acetats gerade an der Stelle der Doppelbindung zu spalten und als Oxydationsprodukte Oxalsäure und die wohl unkannte 2, 4-acetylierte Dioxybenzoylameisensäure zu fassen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung von 0,25 g Acetat in Aceton mit 0,27 g $KMnO_4$, das die zur Oxydation notwendigen 10 Sauerstoffatome liefern sollte, 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Auch hier enthielt das Aceton noch unverändertes Acetat. Aus dem Manganschlamm ließ sich wie oben ein bräunliches Produkt abscheiden, das eine intensive rotviolette Eisenchloridfärbung gab, die nicht in Einklang mit den zu erwartenden Oxydationsprodukten stand. Es sinterte bereits bei 69°, schmolz bei 174° unter Zersetzung. Die Ausbeute war aber derart gering, daß von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

6. Methylierungsversuche des „Phenols".

0,1 g „Phenol", 0,4 g Dimethylsulfat, 5 ccm 20 % KOH.

Es wird bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt, darauf mit verd. Essigsäure angesäuert. Das ausfallende weiße Produkt ist unverändertes „Phenol". Es wurde identifiziert durch seine rotviolette Eisenchloridfärbung und dadurch, daß es nach dem Umkristallisieren (Smp. 259—259,5 °) mit reinem „Phenol" gemischt keine Schmelzpunktsdepression ergab.

0,2 g „Phenol" wurden in Soda und wenig Kalilauge gelöst, dann in der Siedehitze solange Dimethylsulfat zugesetzt, bis verd. Salzsäure keine Fällung mehr hervorrief. Der allmählich sich abscheidende grauweiße Niederschlag war nicht methylierter Ausgangskörper.

0,5 g „Phenol" (1 Mol), 0,8 g Dimethylsulfat (4 Mol), 0,5 g KOH. Es wurde auf dem Wasserbade unter kräftigem Schütteln erwärmt. Auch hierbei fand keine Methylierung statt.

Löst man das „Phenol" in überschüssigem Dimethylsulfat und erwärmt auf dem Wasserbade, so erhält man keine wasserunlöslichen Produkte, so daß anzunehmen ist, daß dabei Sulfurierung eingetreten ist.

---

c) Darstellung von Glyoxaltetraacetat.

10 g Resorcin, 20 g Glyoxalsulfat, 50 g Essigsäureanhydrid, 10 g conc. H_2SO_4.

Die kalt bereitete Lösung des Resorcins im Essigsäureanhydrid wird unter Eiskühlung mit der Schwefelsäure versetzt, zuletzt das fein gepulverte Glyoxalsulfat zugegeben und bei Zimmertemperatur in einer Glasstopfenflasche etwa 14 Tage stehen gelassen. Dabei verwandelt sich die klare Lösung in der Flasche in einen festen Kristallbrei von Glyoxaltetraacetat. Nachdem Absaugen der Kristalle (Ausbeute 70 % der Theorie) und mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt der Körper bei 104—105 °; weiße viereckige Tafeln. Seine kalt bereitete wässerige Lösung reduziert bereits in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, sie wird von Permanganat so-

fort oxydiert, mit einer Lösung von Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure versetzt, scheidet sich das gold- bis zitronengelbe Phenylosazon aus. Inwieweit das Resorcin bei der Reaktion beteiligt ist, bleibe dahingestellt. Jedenfalls wird es durch das Gemisch Essigsäureanhydrid + conc. H_2SO_4 sulfuriert; denn wenn die von den Glyoxaltetraacetatkristallen befreite Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt und ausgeäthert wird, läßt sich kein Resorcin zurückgewinnen. Jedoch hat die Darstellung bei Gegenwart von Resorcin gegenüber der bei den gleichen Gewichtsverhältnissen und Bedingungen ohne Resorcin angesetzten den Vorzug, daß man hierbei die Isolierung des Tetraacetats leichter vornehmen kann und sich das Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser und Abstumpfen mit Soda ganz vermeiden läßt.

II. Ueber die Anlagerung von Natriummalonester an Glyoxal-biphenylosotetrazin.

A. Theoretischer Teil.

Die Osotetrazine wurden bisher als Ringe aufgefaßt:

$$\begin{array}{l} CH=N-N-C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ CH=N-N-C_6H_5 \end{array}$$

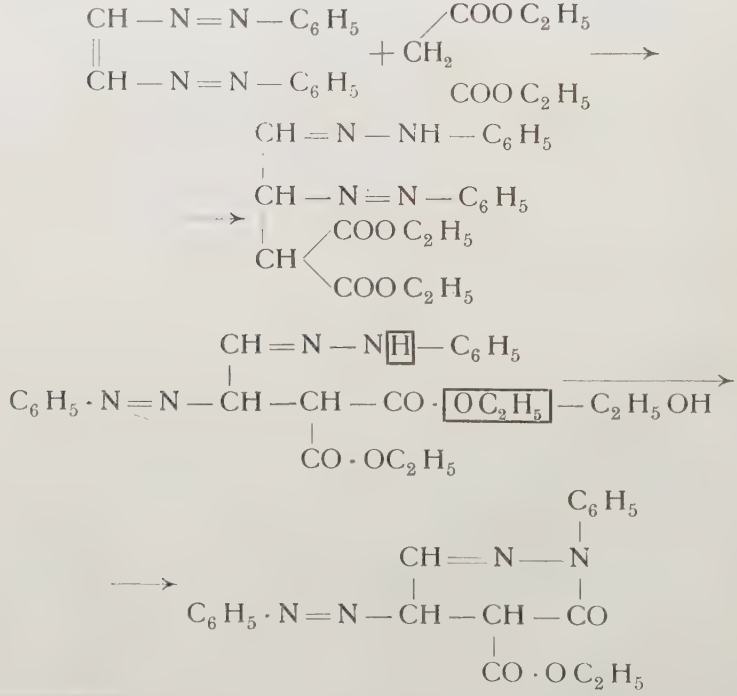
Die Darstellung dieser Körper gelingt leicht durch Oxydation der betreffenden Osazone mittels Kaliumbichromat in schwach essigsaurer Lösung.[11]) H. von Pechmann[12]) erbringt als Beleg für ihre ringförmige Struktur die Tatsache, daß Osazone, deren Imidwasserstoffe durch Alkylreste ersetzt sind, die Osotetrazinbildung nicht geben. Von H. Bucherer und von R. Stollé[13]) ist außer der Tetrazinformel auch die nicht ringförmige Struktur

$$\begin{array}{l} R\cdot C-N=N-R \\ \quad\quad \| \\ R\cdot C-N=N-R \end{array}$$

in Erwägung gezogen worden. W. Zeh hat in seiner Dissertation[14]) Beweise für diese Azoformel erbracht. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer versuchte ich nun, durch Anlagerung von Natriummalonester an die Doppelbindungen des Glyoxalphenylosotetrazins [dargestellt durch Oxydation[15]) des Glyoxalosazons[16])] weitere Aufklärung über die Struktur der Osotetrazine zu bringen. Im allgemeinen lagert sich Malonester

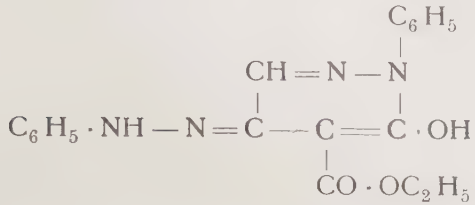
[11]) Pechmann, B. 21, 2755 (1888).
[12]) B. 21, 2753.
[13]) C. 1926. [2] 1950.
[14]) Halle 1926.
[15]) B. 21, 2755.
[16]) E. Fischer, B. 17, 575 (1884).

nur an Doppelbindungen an, die in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe stehen,[17]) also durch den Einfluß der ungesättigten Carbonylgruppe besonders reaktionsfähig sind. Eine derartige Gruppe ist nun im Osotetrazin nicht vorhanden, doch könnten die Azogruppen die Anlagerung vermitteln. Es stellte sich heraus, daß man bei Anwendung von 1 Mol Glyoxalphenylosotetrazin mit 1 sowie auch mit 2 und mehr Mol Natriummalonester stets dasselbe Produkt erhält. Dieses ist überraschenderweise rein weiß, kristallisiert in langen verfilzten Nadeln und schmilzt bei 154 ⁰ unter geringer Zersetzung. Es gibt in alkoholischer Lösung eine intensive rotbraune Eisenchloridfärbung. Die Analyse beweist, daß hier ein Produkt vorliegt, das aus 1 Mol Osotetrazin und 1 Mol Malonester unter Austritt von 1 Mol Alkohol entstanden ist, vielleicht im Sinne der Formeln:

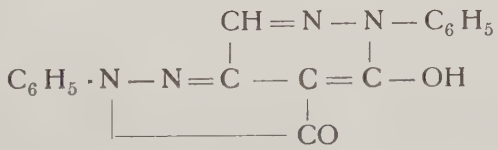


[17]) Vorländer, A. 294, 298, 332 (1897); A. 345, 206 (1906); A. 320, 78 (1902).

Infolge Tautomerie bildet sich schließlich:



Man erhält also einen Pyridazinring, ein 1-Phenyl-4-phenylhydrazon-1, 4-dihydro-6 oxy-pyridazin-5, carbonsäureäthyläther, der kurz als „Ester" bezeichnet werden soll. Für das Vorhandensein der OH-Gruppe spricht die starke Eisenchloridfärbung des Körpers. Er läßt sich mit 2 Mol KOH in alkoholischer Lösung leicht verseifen. Die Verseifung gelingt bereits in der Kälte, schneller und vor allem in besserer Form in der Siedehitze. Man erhält so eine weiße, bei 283° unter starker Zersetzung schmelzende „Säure" (Tauchschmelzpunkt). Auch sie gibt eine kräftige Eisenchloridfärbung, ist aber im Gegensatz zum „Ester" bereits in kalter verd. Sodalösung ohne Alkohol löslich, besitzt also ausgesprochen saure Eigenschaften. Der Esterformel nach war hier eine Pyridazin 5-carbonsäure $C_{17}H_{14}O_3N_4$ zu erwarten. Die Analyse ergab aber Werte, die mit dieser Formel nicht übereinstimmen. Ebenso geht man fehl in der Annahme, daß nicht nur eine Verseifung, sondern gleichzeitig auch Kohlensäureabspaltung stattgefunden habe, also bereits der Stammkörper $C_{16}H_{14}ON_4$ vorliege. Die einbasische Säure hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_2N_4$, vermutlich:



Für diese Auffassung stark ins Gewicht fallend ist, daß es nicht gelingt, die „Säure" durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure wieder in den „Ester" zurückzuführen. Ebensowenig läßt sich das Säurechlorid herstellen und dieses ver-

estern. Man erhält aus der „Säure" mit Thionylchlorid wohl ein festes Produkt, das zunächst als das Säurechlorid angesprochen wurde; da es sich aber mit Soda kochen ließ, ohne in Lösung zu gehen, mußte davon abgegangen werden. Auffällig ist auch, daß die „Säure" selbst durch 10stündiges Kochen über freiem Feuer mit Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat keinerlei Veränderungen, vor allem keine Acetylierung oder Kohlensäureabspaltung erleidet. Daher versuchte ich, auf andere Weise durch Kohlensäureabspaltung zum Stammkörper zu gelangen. Ich kochte zu diesem Zwecke die „Säure" mit Pyridin. Dabei wurden einmal bei Anwendung von sehr viel Pyridin weiße, in verd. Natronlauge selbst in der Hitze schwer lösliche Nädelchen erhalten, die bei 309—312° schmolzen, aber nicht näher untersucht werden konnten. Um ihrer in größerer Menge habhaft zu werden, wurden noch verschiedene Versuche, allerdings mit weniger Pyridin, vorgenommen, die aber den Körper nicht wieder ergaben, sondern stets die Ausgangssäure lieferten. Versucht man durch Kochen mit Chinolin über freiem Feuer die Kohlensäureabspaltung zu erzwingen, so erhält man ein schwarzes, kohliges Produkt. Auch gelingt es nicht, die „Säure" in ihr Anilid überzuführen. Sie ist bereits kalt in Anilin löslich, jedoch ist nach 8stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Reaktion erfolgt. Wird dagegen der „Ester" mit Anilin über freiem Feuer gekocht, so bildet sich wie oben beim Behandeln der „Säure" mit Chinolin ein schwarzes, amorphes Produkt.

Schließlich wurde das Verhalten der „Säure" und des „Esters" gegen Wasserstoffsuperoxyd untersucht. Hierbei erhielt ich beim Arbeiten in Eisessiglösung aus der „Säure" ein schön kristallisiertes, rotes Oxydationsprodukt, das bei 207 bis 208° unter Zersetzung schmilzt, keine Eisenchloridfärbung mehr gibt und sauren Charakter trägt. Da mir dieser Körper nur in kleinen Mengen zur Verfügung stand, wurde keine Analyse ausgeführt. Jedoch ergaben weiterhin unternommene Versuche zur Darstellung des Produktes keine oder nur so minimale Ausbeuten, daß die genauere Aufklärung des Körpers aufgegeben werden mußte.

Bei längerem Kochen des „Esters“ mit conc. H Cl werden als Spaltprodukte keine mehrbasischen Säuren wie Oxalsäure oder Bernsteinsäure geliefert, sondern nur kohlige Produkte. Läßt man Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur und bei Siedehitze auf den „Ester“ einwirken, so erhält man amorphe braune Produkte. Dagegen führt die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat zu einem kristallinen Körper. Ohne Natriumacetat gelingt die Darstellung auch, jedoch werden die Ausbeuten wesentlich kleiner, da Harzbildung begünstigt und die Umkristallisation dadurch bedeutend erschwert wird. Wird der Ester mit Essigsäureanhydrid ohne wasserfreies Natriumacetat über freiem Feuer gekocht, so tritt neben der Acetylierung auch Umwandlung des „Esters“ in „Säure“ ein, was durch die oben gegebene Formel verständlich wird. Das weiße Acetylprodukt schmilzt bei 224 bis 225° unter Zersetzung; es ist unlöslich in verd. Natronlauge und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Ersetzt man in der Anhydridformel $C_{17}H_{12}O_2N_1$ (S. 29) die OH-Gruppe durch Acetyl, so erhält man $C_{19}H_{14}O_3N_1$, was mit der Analyse nicht in Einklang zu bringen ist. Die gefundenen Werte stimmen auf die Formel $C_{23}H_{22}O_5N_1$, in der auch der Imidwasserstoff des Phenylhydrazonrestes durch Acetyl ersetzt ist, also zwei Acetylgruppen im Molekül des „Esters“ vorhanden sind. Da mir das Acetylprodukt nur in beschränkter Menge zugänglich war, konnte die Verseifung dieses Körpers nur einmal mit kleiner Menge durchgeführt werden. Sie ergab beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein wasserunlösliches, anorganisches gelbes Produkt, außerdem amorphe braune Flocken, doch nur sehr wenige Kristalle neben reichlich Oel, so daß eine Isolierung und nähere Untersuchung nicht bewerkstelligt werden konnte.

Bei der Bromierung des „Esters“ erhält man einen aus fast weißen Nadeln bestehenden Körper, dessen Schmelzpunkt im Röhrchen sich nicht bestimmen läßt, da das Bromid in der Hitze weitere Umwandlungen erfährt. Die Reaktion verläuft unter Bromwasserstoffentwicklung, ist also keine glatte Anlagerung von Halogen, und liefert als Hauptmenge harzige Produkte.

Schließlich stellt sich bei Versuchen, den „Ester“ mit Anisaldehyd zu kondensieren, heraus, daß weder beim Zusammenschmelzen von molekularen Mengen beider im siedenden Wasserbade noch beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge als wasserabspaltendem Mittel, eine Kondensation eintritt. Wird dagegen die Eisessiglösung des „Esters“ und des Anisaldehyds mit H Cl-Gas gesättigt, so erhält man nach 5tägigem Stehen beim Eingießen in Wasser einen amorphen grünen Körper, der aber mit Anisaldehyd in keinem Zusammenhange steht, da dasselbe Produkt sich unter den gleichen Bedingungen auch ohne Anisaldehyd bildet. Beide Körper liefern aus vergälltem Alkohol umgelöst grüne, amorphe Flocken. Beim Erhitzen im Röhrchen tritt bei beiden ganz allmählich Zersetzung und Aufschäumen ein, ohne daß sich vorheriges Schmelzen beobachten läßt. Sie sind halogenfrei, lösen sich in conc. H_2SO_4 mit braunoranger Farbe, sind unlöslich in verd. Kalilauge. Ihre grüne alkoholische Lösung, die eine braune Eisenchloridfärbung gibt, färbt sich bei Alkalizusatz rot und wird mit verd. H Cl und verd. H_2SO_4 wieder grün.

Zur Bestätigung der Aethylesterformel wurde der Methylester dargestellt. Er schmilzt bei 164,5—165° unter Zersetzung.

B. Praktischer Teil.

1. Darstellung des Glyoxal-biphenylosotetrazins.

100 g Glyoxalsulfat, 250 g kristallisiertes Natriumacetat, 120 g Phenylhydrazin, 50 ccm 50 % ige Essigsäure, 3—4 Liter Wasser.

Man löst in der wässerigen Lösung des Glyoxalsulfates das Natriumacetat auf und setzt unter Wasserkühlung allmählich die essigsaure Phenylhydrazinlösung zu. Das gelbe Osazon fällt sofort aus, bei ungenügender Kühlung und vor allem aus zu wenig verdünnter Lösung als braune Schmieren.

Nach dem Absaugen wird es mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute an umkristallisiertem Produkt beträgt 70 g oder 64 % der Theorie.

Die Oxydation des Osazons zum Osotetrazin geschieht[18]) durch Erwärmen von 36 g Osazon mit einer Lösung von 28,8 g Kaliumbichromat in 144 g Wasser und 36 g 50 % iger Essigsäure. Das rote Oxydationsprodukt wird einmal aus siedendem Aceton umkristallisiert und ist dann rein. Die Ausbeute an umkristallisiertem Osotetrazin beträgt nur 50—60 % der Theorie, denn beim Umkristallisieren treten sehr viel Verluste auf, da die heißen Acetonlösungen sich sehr schlecht filtrieren lassen.

2. Anlagerung von Natriummalonsäure-diäthylester an das Glyoxal-biphenylosotetrazin.

20 g Osotetrazin (1 Mol), 35 g Malonester (2 Mol = 27,1 g), 3,9 g Natriumpulver (berechnet für 27,1 g Malonester), 190 ccm über Natrium getrocknetes Benzol.

Da das Abwägen von Natriumdraht sich nur schwierig durchführen läßt, wird das erforderliche metallische Natrium in Stücken gewogen und in Pulverform[19]) gebracht. Das abgewogene Stück Metall wird in einem Kölbchen in siedendem Xylol geschmolzen, dann das Gefäß verstopft und kräftig geschüttelt, bis das Natrium wieder in Tropfenform erstarrt. Man gießt dann vom Xylol ab und dekantiert öfter mit trockenem Benzol. Das Natriumpulver wird dann mit 190 ccm Benzol übergossen, der frisch destillierte Malonester zugegeben und das Gemisch am Rückflußkühler über Nacht sich selbst überlassen. Es bildet sich der Natriummalonester als fast weißer Brei. Zu diesem wird das feste, in Benzol lösliche Osotetrazin zugesetzt. Die Reaktion kommt bei Zimmertemperatur allmählich in Gang; nach etwa 45 Minuten erwärmt sich die Mischung beträchtlich. Man kühlt jetzt das Gefäß mit Wasser und läßt es, nachdem die rote Osotetrazinfarbe der Lösung in gelb übergegangen ist, noch 24 Stunden bei gewöhnlicher

[18]) B. 21, 2755 (1888).
[19]) J. W. Brühl, B. 35, 3516 (1902).

Temperatur stehen. Dann wird der Kolbeninhalt (gelber Niederschlag und Benzollösung) mit 2 Liter Wasser versetzt und im Schütteltrichter kräftig durchgeschüttelt. Das Anlagerungsprodukt löst sich in der alkalischen Flüssigkeit und läßt sich durch Schütteln mit 200—300 ccm Aether und zur besseren Klärung mit einigen ccm Weingeist vom Benzol, Malonester und den nicht sauren Produkten trennen. Darauf wird die dunkelbraun gefärbte Aether-Benzollösung noch zweimal mit je 500 ccm Wasser ausgeschüttelt. Man vereinigt die gelblich bis bräunlich gefärbten wässerigen Auszüge und saugt durch die Flüssigkeit in einer Saugflasche etwa 15 Min. einen Luftstrom, um das in Wasser gelöste Aether-Benzol zu verdunsten. Auf Zusatz von verd. Essigsäure entsteht eine gelbe Fällung, die sich beim Erhitzen mit der Flüssigkeit auf 90—95° zusammenballt, bräunlich bis grauweiß färbt und nun nach dem Erkalten gut absaugen, mit Wasser auswaschen und trocknen läßt; erhalten 26 g oder 87 % der Theorie. Nach einmaligem Umkristallisieren aus ca. 750 ccm vergällt. Alkohol ist das Produkt fast weiß und schmilzt bei 153—154°, Ausbeute 20 g oder 67 % der Theorie. Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren erhält man reine weiße, lange verfilzte Nadeln; Smp. 153,5—154° unter Braunfärbung der Schmelze (Tauchschmelzpunkt).

Es empfiehlt sich bei dieser Art der Darstellung, das Ausschütteln und Luftdurchsaugen bis zum Ansäuern mit Essigsäure möglichst schnell hintereinander vorzunehmen, um einer Verseifung des „Esters“ aus dem Wege zu gehen. Der „Ester“ ist in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt, in verd. Natronlauge und Soda bereits in der Kälte leicht löslich, unlöslich in verd. Säuren. In Alkohol + Natronlauge löst er sich mit schwach gelber, in conc. H_2SO_4 mit dunkelgelb-oranger Farbe. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive rotbraune Färbung. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Petroläther, leicht löslich in kaltem Aceton, Eisessig und Benzol, garnicht in Wasser.

Der mehrmals umkristallisierte „Ester“ wird zunächst bei 60°, dann im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Analyse gebracht:

Stickstoffbestimmung:

0,1105 g Substanz lieferten 15,3 ccm Stickstoff bei 18° und 758 mm, N = 16,20 %.

0,0734 g Substanz lieferten 10,13 ccm Stickstoff bei 18° und 765 mm, N = 16,30 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1300 g Substanz lieferten 0,3123 g CO_2 und 0,0630 g H_2O, C = 65,54 %, H = 5,42 %;

0,0925 g Substanz lieferten 0,2226 g CO_2 und 0,0451 g H_2O, C = 65,65 %, H = 5,46 %;

0,1218 g Substanz lieferten 0,2906 g CO_2, C = 65,09 %.

Es errechnet sich für $C_{19}H_{18}O_3N_4$, Mol. Gewicht = 350, C = 65,14 %, H = 5,14 %, N = 16,0 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

Gefrierpunktserniedrigung von 20 g geschmolzenem Naphtalin:

0,2046 g Substanz ergab $\Delta_1 = 0{,}206°$, Mol. Gew. = 343;
nach dem Wiederaufschmelzen $\Delta_2 = 0{,}200°$, Mol. Gew. = 353;
0,1928 g Substanz ergab $\Delta = 0{,}198°$, Mol. Gew. = 336.

Die bei der Esterdarstellung beim Ausschütteln erhaltene Aether-Benzollösung, die den Ueberschuß des angewandten Malonesters enthält, läßt man eindunsten. Dadurch erhält man neben wenig braunem Oel einige Kristalle, die auf Ton gebracht und hier durch vorsichtiges Beträufeln mit Aether gewaschen werden. Das Oel dringt so in den Tonteller ein, während die Kristalle zurückbleiben. Werden diese aus Benzol umkristallisiert, so erhält man gelbe Blättchen, die bei 166 bis 168° unter geringer Zersetzung schmelzen (rotbraune Schmelze). Sie sind in heißer Natronlauge löslich, conc. H_2SO_4 löst mit dunkelgraugrüner Färbung, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotorange gefärbt. Sie lösen sich in Alkohol, Aceton, Benzol und Aether. Da aber die Ausbeute an diesem Nebenprodukt stets sehr minimal war, konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Es wurde die Darstellung des „Esters“ auch auf anderem Wege durchgeführt: Nachdem die Anlagerung des Natriummalonesters an das Osotetrazin beendet war, wurde das gelbe Reaktionsprodukt abgesaugt und nach dem Trocknen auf Ton 32 g des gelben Pulvers mit 250 ccm Wasser übergossen.

Dabei trat nur teilweise Lösung ein; durch Ansäuern mit verd. Essigsäure fiel ein chromgelbes, flockiges Produkt aus, das nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton umkristallisiert wurde. Zu diesem Zwecke wurde in heißem Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die Benzollösung schied beim Erkalten ein sehr sprödes, lackartiges Harz ab. Das Filtrat vom Harz wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt, bis sich beim Erkalten Kristalle abschieden. Der so erhaltene Kristallbrei wurde zur Entfernung noch vorhandener Schmieren auf Ton gestrichen. Nach einmaligem Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle aus vergälltem Alkohol wurde der „Ester" in fast weißen Nadeln vom Smp. 152° erhalten, jedoch betrug die Ausbeute nur 19 % der Theorie. Versuchte ich, die beim Ansäuern mit Essigsäure entstandene chromgelbe Fällung sofort aus vergällt. Alkohol umzukristallisieren, so erhielt ich nur harzige und ölige Produkte.

3. Verseifung des „Esters".

5 g „Ester", 1,9 g KOH gelöst in 2 ccm Wasser, 100 ccm Weingeist.

Die bereits in der Kälte entstandene Lösung des „Esters" in Kalilauge wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 3—4 Stunden gekocht. Der nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltene Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und daraus die „Säure" durch verd. Salzsäure abgeschieden. Nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton kristallisiert man die „Säure" aus 400—500 ccm vergällt. Alkohol um und erhält so rein weiße, verfilzte Nadeln, deren Schmelzpunkt durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr ansteigt. Sie schmelzen bei 283° unter Zersetzung (Tauchschmelzpunkt, Aufschäumen der braunen Schmelze). Ausbeute 4 g oder 92 % der Theorie.

Die „Säure" löst sich bereits in kalter, verd. Sodalösung, farblos in Alkohol + Natronlauge im Gegensatz zum „Ester", ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Aceton. Conc. H_2SO_4 löst mit schwach gelber Farbe. Die alkoholische

Lösung erscheint nach Zusatz von Eisenchlorid bei Tageslicht schwarz-grünlich, beim Halten gegen eine Glühlampe dunkelviolett. Diese dunkelviolette Färbung tritt auch bei Tageslicht deutlich hervor, wenn man wenig Wasser zusetzt.

Die Darstellung des Natriumsalzes der „Säure" gelingt leicht, wenn man sie in heißer, verd. Soda löst und diese heiße Lösung mit conc. Sodalösung in der Hitze bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten kristallisiert das Natriumsalz in langen, weißen Nadeln. Diese sind sehr leicht wasserlöslich und zersetzen sich oberhalb 300 ° allmählich, ohne vorher zu schmelzen.

Die zweimal umkristallisierte „Säure" wird im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1194 g Substanz lieferten 0,2928 g CO_2 und 0,0427 g H_2O, also C = 66,90 %; H = 4,0 %.

0,1326 g Substanz lieferten 0,3244 g CO_2 und 0,0438 g H_2O, also C = 66,74 %; H = 3,70 %.

Stickstoffbestimmung:

0,0926 g Substanz lieferten 15,3 ccm Stickstoff bei 750 mm und 18 °, N = 19,13 %;

0,0754 g Substanz lieferten 12,2 ccm Stickstoff bei 756 mm und 20 °, N = 18,75 %.

Es errechnet sich für $C_{17}H_{12}O_2N_4$: C = 67,11 %; H = 3,95 %; N = 18,42 %.

Die Aequivalentgewichtsbestimmung wurde so ausgeführt, daß die Aufschlämmung der festen „Säure" in absolutem Alkohol mit Phenolphtaleïn als Indikator mit einer Lösung von Na-Metall in absolutem Alkohol titriert wurde. Dabei geht die „Säure" bei Zimmertemperatur ziemlich leicht in Lösung. Hierbei war ebenso wie bei der Einstellung der Alkoholatlösung gegen Bernsteinsäure in absolut alkoholischer Lösung stets der Verbrauch der Alkoholmenge an Alkoholat als Korrektur in Abzug zu bringen. Die Alkoholatlösung hatte die Konzentration Faktor = 0,108 225 $\frac{n}{10}$. 0,2178 g „Säure" verbrauchten 6,70 ccm Alkoholat. Aequivalentgewicht =

$$\frac{0{,}2178 \cdot 1000}{6{,}7 \cdot 0{,}108\,225} = 300{,}4$$

0,2189 g Säure verbrauchten 6,62 ccm Alkoholat, Aequivalentgewicht = 305,5. Das errechnete Mol. Gewicht für $C_{17}H_{12}O_2N_4$ ist 304, somit ist die Säure einbasisch.

4. Acetylierung des „Esters“.

3,5 g „Ester“, 30 ccm Essigsäureanhydrid, etwa 0,5 g wasserfreies Natriumacetat.

Das Reaktionsgemisch wird auf dem siedenden Wasserbade 6 Stunden erwärmt, nach dem Erkalten unter Eiskühlung in Wasser gegossen und die Essigsäure mit Soda abgestumpft, jedoch nicht bis zur alkalischen Reaktion. Das grauweiße, abgeschiedene Produkt wird nach dem Trocknen aus Aceton umkristallisiert, das die bei der Acetylierung sich bildenden Schmieren leicht in Lösung hält. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Aceton ist das „Acetat“ rein. Es kristallisiert in weißen, prismatischen Nadeln, die bei 224—225° unter Zersetzung schmelzen (Tauchschmelzpunkt; Aufschäumen der braunen Schmelze). Ausbeute 0,65 g oder 15 % der Theorie.

Das „Acetat“ löst sich erst nach längerem Kochen in Kalilauge, gibt in alkoholischer Lösung keine Eisenchloridfärbung mehr und löst sich in conc. H_2SO_4 zunächst mit lichtgelber Farbe, die aber nach kurzem Stehen grün wird. Es wird von heißem Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig leicht gelöst, ebenso von kaltem Chloroform, ist schwer löslich in Aether und Petroläther, unlöslich in Wasser. Nach dem im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz erfolgten Trocknen wird es analysiert:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1138 g Substanz lieferten 0,2649 g CO_2 und 0,0509 g H_2O, also C = 63,50 %, H = 5,01 %;

0,1123 g Substanz lieferten 0,2607 g CO_2 und 0,0512 g H_2O, also C = 63,33 %, H = 5,10 %.

Stickstoffbestimmung:

0,0837 g Substanz lieferten 9,2 ccm Stickstoff bei 763 mm und 18°, N = 12,94 %;

0,0907 g Substanz lieferten 10,1 ccm Stickstoff bei 764 mm und 17°, N = 13,18 %.

Es errechnet sich für die Diacetylverbindung des „Esters“, $C_{23}H_{22}O_5N_4$: C = 63,59 %; H = 5,07 %; N = 12,90 %;
für die Monoacetylverbindung des „Esters“, $C_{21}H_{20}O_4N_4$: C = 64,29 %; H = 5,10 %; N = 14,29 %;
für die Monoacetylverbindung der „Säure“, $C_{19}H_{14}O_3N_4$: C = 65,89 %; H = 4,05 %; N = 16,19 %.

Durch Kochen des „Esters“ mit Essigsäureanhydrid ohne Gegenwart von Natriumacetat findet neben der Acetylierung eine Kondensation des „Esters“ in die „Säure“ statt: 2 g „Ester“ wurden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid 4 3/4 Stunden über freiem Feuer gekocht. Das durch Eingießen in Wasser und Abstumpfen mit Soda aus dem Reaktionsgemisch abgeschiedene, körnige, nicht einheitlich erscheinende Produkt wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert. Beim Erkalten schieden sich aus dem Benzol zunächst kleine Nadeln der „Säure“ ab und nach längerem Stehen 0,45 g des Acetylproduktes. Die „Säure“ schmolz nach nochmaligem Umkristallisieren aus vergälltem Alkohol bei 282° unter Zersetzung (Tauchschmelzpunkt). Mit der durch Verseifung des „Esters“ dargestellten „Säure“ gemischt ergab sich keine Schmelzpunktsdepression, außerdem zeigte sie die intensive Eisenchloridfärbung und die Leichtlöslichkeit in Soda. Das „Acetat“ schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 221—222° (Tauchschmelzpunkt) und gab mit Eisenchlorid nur eine Spur einer bräunlichen Färbung.

Verseifung des „Acetats“.

0,2 g „Acetat“, 0,18 g Aetzkali (7 Mol), gelöst in wenig Wasser, 20 ccm Weingeist.

Es wurde zunächst versucht, durch Kochen mit nur 0,03 g KOH auf dem Wasserbade am Rückflußkühler nur eine Acetylgruppe anzugreifen. Hierbei schied sich nach 2 Stunden ein weißes, kristallines Produkt aus, das jedoch nicht isoliert wurde. Vielmehr wurde, um völlige Verseifung zu erzielen, noch 0,15 g KOH zugesetzt und weiter gekocht. Hierbei ging der weiße Körper wieder in Lösung, jedoch nach weiteren 6 Stunden schied sich ein gelbes, kristallines Produkt ab. Dieses war in Wasser, Alkohol, Aceton fast unlöslich, ebenso in Kalilauge (1:1), gab keine Eisenchloridfärbung, schmolz nicht bis 300°, hinterließ dagegen beim Glühen als Hauptmenge einen stark alkalisch reagierenden Rückstand; es wurde nicht weiter untersucht.

Das vom gelben Körper getrennte alkoholische Filtrat wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen

und aufgekocht. Hierbei schied sich noch ein kleiner Teil des anorganischen Produktes ab. Nach der Trennung von diesem wurde mit verd. Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel ein braunes Oel aus, das beim Abkühlen erstarrte, in alkoholischer Lösung eine braune Eisenchloridfärbung gab. Nach dem Lösen in heißem Benzol fielen beim Erkalten zunächst nur braune, amorphe Flocken aus, beim weiteren Eindunsten erschien als Hauptmenge braunes Oel, daneben nur sehr wenige Kristalle, die nicht isoliert werden konnten.

5. Bromierung des „Esters".

Zu der Lösung von 3 g „Ester" in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff, die sich in einem gegen Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr geschützten Kolben befindet, läßt man aus einer Bürette eine Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung allmählich bei Zimmertemperatur zutropfen. Sofort bei Zugabe des ersten Tropfens tritt intensive Gelbfärbung auf, bei weiterem Zusatz scheidet sich ein feiner, kristalliner, chromgelber Niederschlag aus. Man beobachtet starke Bromwasserstoffentwicklung. Bis zur deutlichen Blaufärbung von Jodkalistärkepapier werden 2 g Brom = 2,9 Mol verbraucht. Man läßt jetzt noch einige Stunden stehen und saugt dann das gelbe Reaktionsprodukt ab. Ausbeute 5,5 g. Die Gesamtmenge wird aus 50 ccm Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Aus der gut gekühlten Lösung kristallisieren 0,5 g gelbliche Nadeln aus, während die Acetonmutterlauge beim Eindunsten große Mengen brauner Harze hinterläßt. Durch weiteres Umkristallisieren aus Aceton + Methylalkohol erhält man 0,35 g fast weiße, etwas grünlich erscheinende Nadeln, deren Schmelzpunkt sich nicht bestimmen ließ. Man beobachtet im Schmelzpunktsröhrchen bei 188° wenige braune Tröpfchen, die Substanz färbt sich rötlichgrau und schmilzt erst oberhalb 300°. Unter dem Heizmikroskop schmilzt das „Bromid" zu einer lichtgelben Flüssigkeit, die in der Hitze sofort wieder prismatisch oder sphärokristallin erstarrt. Letztere Kristallmasse bräunt sich beim Anheizen allmählich und schmilzt dann bei höherer Temperatur, oberhalb 300°, zu einer braunen Schmelze, die beim Abkühlen strahlig kristallin erstarrt.

Das „Bromid“ löst sich in conc. H_2SO_4 mit rot-oranger Farbe, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv braunrot gefärbt. Es ist unlöslich in verd. Natronlauge, schwer löslich auch in heißem Methylalkohol im Gegensatz zum Aethylalkohol, in dem es nur kalt schwer löslich ist ebenso wie in Aceton. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösen es leicht.

6. Versuche zur Veresterung der „Säure“.

0,5 g „Säure“, 75 ccm absoluter Methylalkohol, 10 Tropfen conc. H_2SO_4.

Nach 7 ½ Stunden Kochen auf dem Wasserbade ist nur unvollkommene Lösung eingetreten. Der Methylalkohol scheidet bei Wasserzusatz die „Säure“ vom Smp. 281° wieder ab, eine Veresterung hat also nicht stattgefunden. Dasselbe ergebnislose Resultat erbrachte der Ansatz: 0,3 g „Säure“, 50 ccm absoluter Aethylalkohol, 40 Tropfen conc. H_2SO_4, obwohl auch hier 10 Stunden gekocht wurde.

Versuch zur Säurechloriddarstellung:

1,9 g „Säure“, 45 g Thionylchlorid werden 7 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dabei tritt allmählich Lösung ein; die Farbe ändert sich von dunkelgrün bis nach braunrot. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids und Absaugen im Vakuumexsikkator bis zur Trockene erhält man das Reaktionsprodukt als feste, orange gefärbte Masse, die sich leicht pulvern läßt. Es ist fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol und Petroläther, leicht löslich in Chloroform, läßt sich aber daraus nicht umkristallisieren, sondern nur als Oel erhalten. Das Produkt geht selbst beim Kochen mit verd. Soda nicht in Lösung, sondern ändert nur die Farbe von orange nach gelb. Das mit Soda ausgekochte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Produkt schmilzt bei 200—226° unter Zersetzung (Aufschäumen der roten Schmelze). Das erwartete Säurechlorid liegt hier nicht vor. Wird das Produkt mit absolutem Methyl- oder Aethylalkohol gekocht, so tritt nur teilweise Lösung ein, während der Rest verharzt, jedoch beim Abkühlen wieder fest wird. Nach 3—4stündigem

Kochen wird vom Ungelösten filtriert. Aus dem Alkohol fällt beim Abkühlen ein gelblich-weißes, nur schwach doppelbrechendes Produkt, das bei Anwendung von Methyl- als auch Aethylalkohol bei 200—226° unter Zersetzung schmilzt, keine Eisenchloridfärbung gibt und beim Kochen mit Soda nicht in Lösung geht.

7. Versuche zur Abspaltung von CO_2 aus der „Säure".

0,1 g „Säure", 12 ccm Pyridin. Die Lösung wurde zunächst 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann 8 Stunden über freiem Feuer unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde das Gemisch in verd. Schwefelsäure gegossen und die entstandene graue Fällung erwärmt; dabei ballte sie sich zusammen und ließ sich gut filtrieren. Das mit Wasser gewaschene und auf Ton getrocknete Produkt wurde aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt so kleine, weiße Nädelchen, die bei 309—312° schmolzen. Diese gaben mit conc. H_2SO_4 eine ganz schwach gelbliche Färbung. Ihre Lösung in wenig warmem Aceton gab mit reichlich Alkohol versetzt eine graugrüne Eisenchloridfärbung. In verd. Natronlauge war das Produkt erst beim Kochen löslich. Um seiner in größerer Menge habhaft zu werden, wurden 2 g „Säure" mit 90 ccm Pyridin 25 Stunden über freiem Feuer gekocht. Hierbei wurde die unveränderte „Säure" vom Smp. 282° erhalten, die die dunkelviolette Eisenchloridfärbung der „Säure" zeigte.

8. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die „Säure".

3 g „Säure", 12 g H_2O_2 (24 %), 50 ccm Eisessig.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht bei etwa 80° die „Säure" allmählich in Lösung, und damit tritt allmählich auch Rotfärbung der Lösung ein, die nach 4½ Stunden völlig klar geworden ist. Nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur haben sich aus der dunkelroten Lösung 1,5 g derbe, rote, prismatische Kristalle abgeschieden, die bei etwa 189° schmolzen. Sie sind jedoch nicht einheitlich, was sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig leicht feststellen läßt. Man unterscheidet jetzt deutlich derbe, intensiv rote, prisma-

tische Kristalle neben gelblichen Pocken. Tauchschmelzpunkt des umkristallisierten Produktes 199—200°. Dunstet man die Eisessig-Mutterlauge ein, so erhält man nur schwach rötliche Nadeln, die bei 275° schmolzen und die Eisenchloridfärbung der „Säure" gaben. Demnach ist anzunehmen, daß die gelblichen Pocken ebenfalls Ausgangskörper sind. Eine Trennung läßt sich nach nochmaligem Lösen in siedendem Eisessig durch fraktionierte Kristallisation leicht bewerkstelligen. Aus der nicht völlig erkalteten Lösung scheiden sich nur die roten, derben, prismatisch länglichen Kristalle ab. Nach nochmaligem Umkristallisieren schmelzen diese bei 207—208° unter Zersetzung (Tauchschmelzpunkt). Ausbeute 0,73 g. Die Verbindung gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung, löst sich in conc. H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe, ist leicht löslich in kaltem Aceton, weniger in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig und wird von verd. Natronlauge und Soda in der Kälte leicht aufgenommen. Die Lösungen trüben sich beim Erhitzen und scheiden beim Erkalten gelbliche Flocken ab. Dasselbe Verhalten zeigt Ammoniak. Wird die braungelbe, ammoniakalische Lösung mit Zinkstaub gekocht, so wird sie heller bis lichtgelb, färbt sich aber beim Stehen an der Luft nicht wieder dunkler, gibt also keine Küpe. Beim Ansäuern der reduzierten Lösung mit verd. Salzsäure erfolgt Abscheidung gelber Flocken.

Derselbe Versuch zur Darstellung des roten Körpers wurde unter den gleichen Bedingungen und mit denselben Gewichtsmengen wiederholt. Hier erfolgte aus der tiefroten Lösung keine Kristallabscheidung. Beim Verdünnen mit Wasser und Ausäthern blieb nach dem Abdunsten des Aethers ein mit Kristallen durchsetzter Oelrückstand. Dieser wurde auf Ton gebracht und hier mit Alkohol gewaschen. Die zurückbleibenden roten Kristalle wurden aus Eisessig umkristallisiert. Sie schmolzen bei 207—208° (Tauchschmelzpunkt) unter Zersetzung, ihre Ausbeute betrug nur 0,09 g.

0,5 g „Säure", 2,3 g H_2O_2 (24 %), 25 ccm Eisessig. Nach 9stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die rote Lösung vorsichtig mit Wasser bis zur kräftigen Trübung versetzt, dann erwärmt. Beim Abkühlen fiel ein roter, kristalliner

Niederschlag aus, der zunächst aus vergälltem Alkohol, dann aus Alkohol + Wasser umkristallisiert wurde. Rote Nadeln, Smp. 199—200° (Tauchschmelzpunkt, Aufschäumen). Ausbeute 0,1 g.

9. Glyoxal-biphenylosotetrazin und Natriumalonsäure-dimethylester.

5 g Osotetrazin, 10 g Malonsäure-dimethylester (2 Mol = 5,6 g), 1 g Natriumpulver (0,98 g berechnet auf 5,6 g Malonester), 75 ccm über Natrium getrocknetes Benzol.

Die Darstellung ist völlig analog der des Aethylesters. Das mit Benzol übergossene Natriumpulver läßt man am Rückflußkühler mit dem frisch destillierten Malonsäure-dimethylester reagieren. Zu der entstandenen Natriumverbindung setzt man das feste Osotetrazin zu. Die Reaktion verläuft hier wesentlich langsamer als beim Aethylester. Nach etwa 20stündigem Stehen des mit einem Steigrohr versehenen Reaktionskolbens in einem Gefäß mit kaltem Wasser ist die rote Farbe der Lösung in ein helles Gelb übergegangen. Das Reaktionsprodukt bildet als Natriumsalz einen gelben Niederschlag. Jetzt wird mit 1000 ccm Wasser versetzt und unter reichlichem Aetherzusatz kräftig im Schütteltrichter durchgeschüttelt. Nach der Trennung von der Aether-Benzollösung wird diese noch zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und durch die vereinigten alkalisch-wässerigen Auszüge in einer Saugflasche ein kräftiger Luftstrom etwa 15 Minuten durchgesaugt. Danach wird mit verd. Essigsäure angesäuert und die Fällung auf etwa 90° erwärmt. Dabei färbt sich das zuerst gelbe Produkt wesentlich heller und ballt sich gut zusammen. Nach dem Erkalten wird es abfiltriert, getrocknet und aus vergälltem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält so etwas bräunliche Nadeln, die bei 163,5° unter Zersetzung schmelzen (Tauchschmelzpunkt). Auch hierbei ist es ratsam, die wässerige, alkalische Esterlösung möglichst schnell zu verarbeiten, um eine Verseifung zu vermeiden. Ausbeute 2,7 g oder 38 % der Theorie.

Die von den wässerigen Auszügen getrennte Aether-Benzollösung läßt man verdunsten. Als Rückstand bleiben nur

wenig braune von Kristallen durchsetzte Schmieren. Die Kristalle lassen sich durch Aufstreichen des Rückstandes auf Ton und Waschen mit Aether leicht isolieren. Auch hier ist wie beim Aethylester die Ausbeute sehr gering. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man gelbliche Blättchen, die bei 164—166 ° unter geringer Zersetzung schmelzen (rotbraune Schmelze). Sie zeigen dieselben Reaktionen wie das Nebenprodukt des Aethylesters. (S. 35.) Mit diesem, das bei 166 bis 168 ° schmolz, gemischt, ergibt sich keine Depression des Schmelzpunktes, demnach scheinen beide miteinander identisch zu sein.

Das mehrmals aus vergälltem Alkohol umkristallisierte Anlagerungsprodukt des Natriummalonsäure-dimethylesters an das Osotetrazin schmilzt bei 164,5—165 ° (Tauchschmelzpunkt) unter Aufschäumen der braunen Schmelze. Es ist in Alkohol gelöst und mit Wasser vorsichtig wieder ausgespritzt in kalter verd. Na OH und Soda leicht löslich, dagegen ohne Alkohol in wässeriger Sodalösung erst beim Kochen. Conc. H_2SO_4 löst zunächst mit oranger Farbe, die nach kurzem Stehen mehr grünlich-gelb wird. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv bordeauxrot gefärbt. Der „Ester" ist schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol, Aether, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser. Wird er über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so tritt Aufschäumen, doch bald wieder Erstarren in kristalline Nadeln ein, die erst wieder bei 271—272 ° schmelzen.

Die Substanz vom Smp. 164,5—165 ° (Tauchschmelzpunkt) wurde nach dem im Vakuumexsikkator erfolgten Trocknen bis zur Gewichtskonstanz analysiert:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1266 g Substanz lieferten 0,2968 g CO_2 und 0,0507 g H_2O, also C = 63,96 %, H = 4,48 %;

0,1185 g Substanz lieferten 0,2782 g CO_2 und 0,0481 g H_2O, also C = 64,05 %, H = 4,54 %.

Stickstoffbestimmung:

0,0848 g Substanz lieferten 12,55 ccm Stickstoff bei 745 mm und 19 °, N = 16,96 %;

0,0837 g Substanz lieferten 12,6 ccm Stickstoff bei 730 mm und 19°, N = 16,90 %.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3N_4$: C = 64,29 %, H = 4,76 %, N = 16,67 %.

10. Anlagerung von Natriumacetessigester an Glyoxal-biphenylosotetrazin.

5 g Osotetrazin, 3,1 g Acetessigester (1 Mol = 2,8 g), 0,5 g Natriumpulver (berechnet für 2,8 g Acetessigester), 75 ccm über Natrium getrocknetes Benzol.

Zu dem mit Benzol übergossenen Natriumpulver wird der frisch destillierte Acetessigester zugesetzt. Nach dem Stehen über Nacht am Rückflußkühler ist die Bildung des Natriumacetessigesterbreies vollendet. Als das Osotetrazin hinzugegeben war, erfolgte nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch keine Reaktion. Ich gab 30 ccm trockenes Benzol hinzu und beobachtete auch nach weiterem 24stündigem Stehen des Reaktionsgemisches keine Farbänderung. Deshalb wurde die Mischung nun 7 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die rote Tetrazinfarbe ging hierbei in ein dunkles Braun über. Nach beendetem Kochen blieb die Mischung 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; danach wurde das braune, feste Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute 4 g.

Man versetzt jetzt dieses braune Pulver reichlich mit Wasser, säuert die so entstandene, braungelbe, nicht völlig klare Lösung mit verd. Essigsäure an und kocht auf. Die dabei sich zusammenballenden braunen Flocken werden abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Man erhält so gelbbraune, lanzettförmige, teils auch zu Sternchen angeordnete Nadeln vom Smp. 200—201° (Zersetzung). Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren kristallisiert der Körper in goldgelben Blättchen, die bei 208° schmelzen unter Aufschäumen der rotbraunen Schmelze (Tauchschmelzpunkt).

Er ist in Alkohol gelöst und vorsichtig wieder ausgespritzt in kalter verd. Natronlauge leicht, in Soda aber erst in der Wärme löslich. Er löst sich in conc. H_2SO_4 mit braungelber Farbe, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid

dunkelbraunrot gefärbt. In Aether ziemlich schwer löslich, löst er sich leicht in kaltem Aceton und Eisessig sowie in heißem Benzol und Alkohol, schwer dagegen in kaltem Benzol oder Alkohol.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Halle in der Zeit von Dezember 1924 bis Weihnachten 1926 auf Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Vorländer ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Vorländer für seine jederzeit bereitwillige Unterstützung zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Enderlein, evangelischer Konfession, wurde am 2. Januar 1902 als Sohn des Obertelegraphensekretärs Richard Enderlein und seiner Ehefrau Olga geb. Jahn in Cottbus geboren. Von Ostern 1908 bis Ostern 1910 besuchte ich die Mittelschule, dann von Ostern 1910 das humanistische Gymnasium zu Cottbus, das ich Ostern 1920 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich an der Universität Halle dem Studium der Chemie. Meine Verbandsexamina bestand ich am 16. 5. 1923 und am 16. 12. 1924, das Rigorosum am 27. 7. 1927.

Vorlesungen und Praktika erledigte ich bei folgenden Herren: Vorländer, Weitz, Tubandt, Erdmann †, Mie, K. Schmidt, v. Wolff, Grüttner, Ziehen, Menzer.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.